

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07330958 A**

(43) Date of publication of application: **19.12.95**

(51) Int. Cl.

C08L 9/06

C08K 3/04

C09C 1/48

(21) Application number: **06147135**

(71) Applicant: **TOKAI CARBON CO LTD**

(22) Date of filing: **06.06.94**

(72) Inventor: **MAKINO SHINICHI**

(54) **RUBBER COMPOSITION FOR TIRE TREAD**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a rubber composition which is based on an oil-extended styrene-butadiene rubber and gives a tire tread combining a high degree of abrasion resistance and excellent road-holding performance.

CONSTITUTION: This rubber composition comprises 100

pts.wt. oil-extended styrene-butadiene rubber and 40-150 pts.wt. carbon black having a specific surface area as determined by nitrogen adsorption (N_2SA) of $150m^2/g$ or larger, a DBP absorption of 100ml/100g or more, and a surface carboxyl group (COOH) content of 10-200 $\mu eq/g$.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-330958

(43)公開日 平成7年(1995)12月19日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 9/06	K C T			
C 0 8 K 3/04				
C 0 9 C 1/48	P B E			

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平6-147135

(22)出願日 平成6年(1994)6月6日

(71)出願人 000219576

東海カーボン株式会社

東京都港区北青山1丁目2番3号

(72)発明者 牧野 真一

静岡県御殿場市川島田929-18

(74)代理人 弁理士 高畑 正也

(54)【発明の名称】 タイヤトレッド用ゴム組成物

(57)【要約】

【目的】 油展スチレン-ブタジエンゴムを対象にして、高度の耐摩耗性と優れたグリップ性能を兼備したタイヤトレッド用ゴム組成物を提供すること。

【構成】 油展スチレン-ブタジエンゴム100重量部に対し、窒素吸着比表面積(N₂SA)が150m²/g以上、D B P吸油量が100ml/100g以上であり、表面に生成されたカルボキシル基(COOH基)が10~200μeq/gのカーボンブラックを40~150重量部の割合で配合したタイヤトレッド用ゴム組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 油展スチレンーブタジエンゴム100重量部に対し、窒素吸着比表面積(N_2 SA)が $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、DBP吸油量が $100\text{ ml}/100\text{ g}$ 以上であり、表面に生成されたカルボキシル基(COOH基)が $10\sim 200\text{ }\mu\text{eq/g}$ のカーボンブラックを $40\sim 150$ 重量部の割合で配合してなることを特徴とするタイヤトレッド用ゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高度の耐摩耗性と優れたグリップ性能を備えるタイヤトレッド用として好適なゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、自動車の高性能化に伴い、高速性能や安定走行に対する要求が高まり、タイヤトレッド部の性能向上についても活発に研究開発が進められている。とくに、高速安定走行に耐える高度の耐摩耗性と路面把持力の大きい、すなわち高耐摩耗性と高グリップ性能を兼備するタイヤトレッドが強く要求されている。

【0003】カーボンブラックによるゴムの補強性能は、その比表面積(粒子径)やストラクチャーが支配的な因子として考えられており、一般的にカーボンブラックの比表面積やストラクチャーが大きい程、耐摩耗性が向上することが知られている。しかしながら、カーボンブラックの比表面積を大きくし過ぎると、換言すればカーボンブラックの一次粒子径を小さくし過ぎると、ゴム成分中へのカーボンブラックの分散性が低下するために耐摩耗性の向上効果は低減する。

【0004】また、グリップ性能を向上させるためには、従来からトレッド部に使用するゴム成分として、スチレン含有率の高いスチレンーブタジエンゴムを使用する方法、軟化剤やカーボンブラックを高充填した配合系を選択する方法、一次粒子径の小さいカーボンブラックを用いる方法、あるいはプロセスオイルを高充填で配合する方法などが採られている。

【0005】しかしながら、スチレン含有率の高いスチレンーブタジエンゴムを使用したゴム組成物は、損失係数($\tan\delta$)の温度依存性が大きいために気温が高い場合にはグリップ性能が低下し、また、カーボンブラックを多量に配合充填したゴム組成物は、硬度が高くなり過ぎて路面との摩擦抵抗が小さくなるほか、走行中に著しい発熱が生じてタイヤのゴム組織が劣化する等の現象を招く。更に、一次粒子径の小さいカーボンブラックはゴム成分に配合する場合にゴム成分中へ均一に分散させることが困難となる問題点がある。

【0006】このように、ゴム組成物の耐摩耗性とグリップ性能をゴム成分およびカーボンブラック配合量などによって同時に改善することには限界があることから、配合するカーボンブラックの特性面からこれらゴム性能

の両立化を図る試みが盛んに進められている。例えば特開平2-248441号公報には、結合スチレン量、ブタジエン部分のビニル結合量等に特長をもつSBRと他のジエン系ゴムとのブレンドゴム100重量部に対し、 $\Delta\text{Dst}/\text{Dst}$ が0.7以上のカーボンブラックを配合したゴム組成物からなる乗用車用ラジアルタイヤが開示されている。

【0007】また、本出願人は、グリップ性能と耐摩耗性の両立化を目的として、窒素吸着比表面積(N_2 SA) $120\sim 165\text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量 $120\text{ ml}/100\text{ g}$ 以上のハード系に属し、かつ表面活性度を抑制しつつ粒子径を小さくするための特性関係値(G値)を限定したゴム配合用カーボンブラック(特開平2-32137号公報)、天然ゴム及び/又は合成ゴムからなるゴム成分100重量部に対し、窒素吸着比表面積(N_2 SA) $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、DBP吸油量 $100\text{ ml}/100\text{ g}$ 以上、硫黄含有量が0.15重量%以下で、かつ酸素と水素の合計含有量がカーボンブラック100g当たり0.35g当量以下のカーボンブラックを $30\sim 200$ 重量部配合したゴム組成物(特開平4-108837号公報)、ジエン系ゴム成分100重量部に対し、 $125\leq\text{CTAB}\leq 160$ 、 $115\leq\text{DBP}\leq 150$ 、 $\text{DBP}/24\text{M4DBP}\geq 1.20$ 、 $\text{Blackness}\geq 0.53\times\text{CTAB}+65.8$ の選択的特性を有するカーボンブラックを $50\sim 180$ 重量部配合したゴム組成物(特開平5-32826号公報)、窒素吸着比表面積(N_2 SA) $120\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、DBP吸油量 $110\text{ ml}/100\text{ g}$ 以上、示差走査熱量計により測定されるカーボンブラックアグリゲート粒間のボア径分布の最大頻度モード径 D_p が、 $D_p\geq 7.13+0.818[(2540+71\times\text{DBP})/N_2\text{ SA}]$ であるカーボンブラックを配合したゴム組成物(特開平5-255542号公報)などを提案した。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの先行技術においては対象とするゴム成分を油展スチレンーブタジエンゴムとした場合には耐摩耗性とグリップ性能を両立させることが困難であるという問題点があった。本発明者は先行技術とは異なる観点から油展スチレンーブタジエンゴムについて、耐摩耗性およびグリップ性能と配合カーボンブラックとの関係について研究を重ねた結果、一定値以上の窒素吸着比表面積(N_2 SA)およびDBP吸油量を有するカーボンブラックでは、その表面活性度、とくにカーボンブラック表面に生成するカルボキシル基(COOH基)量を適度に抑制して所定範囲の値に設定すると、同等水準の窒素吸着比表面積(N_2 SA)およびDBP吸油量を備えるカーボンブラックに比べ、配合ゴムに高度の耐摩耗性を維持しながら改善されたグリップ性能を付与することができることを見出し、本発明の完成に至った。

【0009】したがって、本発明の目的はタイヤトレッド用として操縦安定性を支配する優れたグリップ性能な

らびに高耐摩耗性とを兼備する油展スチレンーブタジエン系ゴム組成物を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するための本発明によるタイヤトレッド用ゴム組成物は、油展スチレンーブタジエンゴム100重量部に対し、窒素吸着比表面積(N_2 SA)が $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、DBP吸油量が $100\text{ ml}/100\text{ g}$ 以上であり、表面に生成されたカルボキシル基(COOH 基)が $10\sim 200\text{ }\mu\text{eq/g}$ のカーボンブラックを40～150重量部の割合で配合してなることを構成的特徴とする。

【0011】上記構成におけるカーボンブラックの各特性は、以下の測定方法によって得られる値が用いられる。

$$50/20 \times 0.05 \times (\text{滴定量} - \text{空滴定量}) \times 1/1000$$

カルボキシル基量＝

カーボンブラック試料重量

【0012】本発明で特定したカーボンブラック特性のうち、窒素吸着比表面積(N_2 SA)が $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以上およびDBP吸油量が $100\text{ ml}/100\text{ g}$ 以上の特性範囲は、配合ゴムに高度の耐摩耗性を付与するための前提要件となるものであり、この要件を満たさない場合には耐摩耗性が低下するばかりではなく、カルボキシル基量を調節してもグリップ性能の向上効果が不十分となる。また、カルボキシル基量を $10\sim 200\text{ }\mu\text{eq/g}$ の範囲に限定するのは、 $10\text{ }\mu\text{eq/g}$ を下回る場合にはグリップ性能および耐摩耗性の向上効果が少なく、一方 $200\text{ }\mu\text{eq/g}$ を越えると加硫速度が低下して加硫時間が長くなるため、生産性が低下するうえ、補強性、例えばモジュラスの低下が著しくなるためである。

【0013】上記の特性を備えるカーボンブラックは、窒素吸着比表面積(N_2 SA)が $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以上およびDBP吸油量が $100\text{ ml}/100\text{ g}$ 以上の特性を有するカーボンブラックを酸化処理して得ることができる。酸化処理はオゾン、過酸化水素、空気などの一般に用いられる酸化剤により処理温度や処理時間を調節することにより行い、この処理により未処理のカーボンブラック表面に存在するカルボキシル基をはじめとして水酸基、カルボニル基、ケトン基などの各種の官能基は酸化反応によりカルボキシル基量のみを選択的に増加する。この方法のみで表面官能基のうちカルボキシル基の値を $10\sim 200\text{ }\mu\text{eq/g}$ の範囲とすることも可能であるが、酸化反応速度が速いため特定の値に制御することが困難であるので、酸化処理を施したカーボンブラックをアルゴンや窒素などの非酸化性雰囲気中で熱処理し、生成したカルボキシル基の一部を分解脱離する方法が好ましく用いられる。この場合、熱処理温度および熱処理時間を調節することにより表面に生成するカルボキシル基量を調整する。非酸化性雰囲気下で分解脱離を行う条件として、好ましい処理温度は $150\sim 500^\circ\text{C}$ である。このようにして、表

*窒素吸着比表面積(N_2 SA)；ASTM D3037-88 “Standard Test Method for Carbon Black-Surface Area by Nitrogen Absorption” Method Bによる。この方法によるIRB #6の測定値は $76\text{ m}^2/\text{g}$ である。

DBP吸油量；JIS K6221(1975)「ゴム用カーボンブラックの試験方法」6・1・2項、吸油量A法による。

カルボキシル基(COOH 基)；乾燥カーボンブラック5gを1mg単位で秤量し、0.1規定の炭酸水素ナトリウム水溶液50mlを加えて6時間振盪して反応させたのち濾過し、濾液の上澄み液20mlを採取して0.05規定の塩酸水溶液で滴定する。カルボキシル基量はカーボンブラック1g中のマイクロ当量($\mu\text{eq/g}$)として下式により算出する。

$$50/20 \times 0.05 \times (\text{滴定量} - \text{空滴定量}) \times 1/1000$$

面官能基のうちカルボキシル基の値を $10\sim 200\text{ }\mu\text{eq/g}$ の範囲に制御する。

【0014】上記特性のカーボンブラックは、油展スチレンーブタジエンゴム100重量部に対し40～150重量部の割合で、常用の加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤、加硫助剤などの必要成分とともに配合して、本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物を得る。カーボンブラックの配合量が40重量部未満では耐摩耗性および補強性が低くなり、また150重量部を越える場合には加硫ゴムの硬度が高く、路面との摩擦抵抗が小さくなるためにグリップ性能の低下を招く。

【0015】

【作用】本発明において、カーボンブラック表面に生成したカルボキシル基を特定範囲に設定することにより、油展スチレンーブタジエンゴムに配合したゴム組成物の耐摩耗性およびグリップ性能の向上がもたらされる機構については未だ詳しく解明するに至っていないが、配合時にゴム分子との架橋反応を適度に抑制することにより耐摩耗性を維持しつつグリップ性能の向上が図られるものと考えられる。そして、ゴム分子との架橋反応は、各種官能基のうちカルボキシル基の影響が最も強いと推測される。

【0016】このカルボキシル基を $10\sim 200\text{ }\mu\text{eq/g}$ に設定することにより、前提となる窒素吸着比表面積(N_2 SA) $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、およびDBP吸油量 $100\text{ ml}/100\text{ g}$ 以上の特性要件と相乗的に作用して、高耐摩耗性と高グリップ性能の両立化を同時に達成することが可能となる。

【0017】

【実施例】以下、本発明の実施例を比較例と対比して具体的に説明する。

【0018】実施例1～4、比較例1～2

窒素吸着比表面積(N_2 SA) $170\text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量11

5ml/100g のカーボンブラック 300g を、底部にガス流通用の穴を多数設けた円筒状容器（内径 150mm、高さ 1000mm）に入れ、オゾン発生装置〔日本オゾン（株）製、IO-4A6〕により発生させたオゾン含有空気（オゾン濃度；12g/Nm³）を 1.84Nm³/hr の割合で円筒状容器の下部より送入し、常温で 1 時間処理して酸化した。次いで、この酸化処理したカーボンブラックを窒素雰囲気に保持された内径 100mm、長さ 1500mm の外部加熱式管状炉により加熱温度を変えて 1 時間熱処理した。このようにして実施例 1～4 のカーボンブラックを作製し * 10

*た。また、比較例 1 として酸化処理および熱処理を施さないカーボンブラックを、また比較例 2 として酸化処理のみを施したカーボンブラックをそれぞれ使用した。

【0019】これらのカーボンブラックを、表 1 に示す配合比で油展スチレンーブタジエンゴム〔日本合成ゴム（株）製、JSR 1712〕に配合し、この配合物を 145℃ の温度で 60 分間加硫してゴム組成物を作製した。

【0020】

【表 1】

油展スチレンーブタジエンゴム(JSR1712)	137.5 重量部
カーボンブラック	68.75 "
ステアリン酸（分散加硫助剤）	1 "
酸化亜鉛（加硫助剤）	3 "
N- <i>t</i> -ブチル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド （加硫促進剤）	1.38 "
硫 黄（加硫剤）	1.75 "

【0021】得られた各ゴム組成物について各種のゴム試験を行い、その結果を用いたカーボンブラックの熱処理温度および特性と対比させて表 2 に示した。また、ピコ耐摩耗性と損失係数との関係を分散図として図 1 に示した。

【0022】なお、ゴム特性の測定試験は下記の方法によった。

ピコ摩耗試験；ピコ摩耗試験機を用い、ASTM D2228 に準拠して測定した。結果は、測定値を比較例 1 の摩耗量を 100 とした場合の指数〔（比較例 1 の摩耗量／試料摩耗量）×100〕として示した。したがって、この値が大きいほど耐摩耗性が良好であることを示す。損失係数(tan δ)；（株）岩本製作所製 Visco Elastic Spectrometer を用い、次の条件によって測定した。この値が大きいほどグリップ性能が優れていることを示す。

試験片：厚さ 2mm、長さ 30mm、幅 5mm

周波数：50 Hz

動的歪率：1.2%

温度：60℃

硬さ試験；JIS K6253「加硫ゴムの硬さ試験方法」によった。

引張試験；JIS K6251「加硫ゴムの引張試験方法」によった。

20 加硫時間；Rhcometer 100s〔Monsanto（株）製〕を用い、ASTM D2084 に準拠して下記の測定条件で測定した。なお、測定値(T90)の値が大きいほど加硫時間が長いことを示す。

測定温度：145℃

測定時間：90分

【0023】比較例 3

窒素吸着比表面積(N₂SA) 117m²/g、DBP 吸油量 115ml/100g のカーボンブラックを、実施例 1 と同一の条件によりオゾン酸化および熱処理を施し、その他は実施例 1 と同様にしてゴム組成物を作製した。得られたゴム組成物について諸特性を測定し、その結果を表 2 および図 1 に併載した。

【0024】比較例 4

窒素吸着比表面積(N₂SA) 170m²/g、DBP 吸油量 92ml/100g のカーボンブラックを、実施例 1 と同一の条件によりオゾン酸化および熱処理を施し、その他は実施例 1 と同様にしてゴム組成物を作製した。得られたゴム組成物について諸特性を測定し、その結果を表 2 および図 1 に併載した。

40 【0025】

【表 2】

例No.	実施例				比較例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
酸化処理 (常温)	オゾン	オゾン	オゾン	オゾン	—	オゾン	オゾン	オゾン
熱処理温度 (°C)	150	250	370	500	—	—	150	150
カーボンブラック 特性								
N ₂ SA (m ² /g)	172	171	172	169	170	172	117	170
DBP (ml/100g)	116	115	116	114	115	115	116	92
COOH基 (μeq/g)	189	113	76	20	6	256	175	123
ゴム特性								
硬度 (JIS Hs)	65	67	66	66	67	65	62	64
300%モジュラス (kg/cm ²)	98	98	101	100	102	79	107	95
引張強さ (kg/cm ²)	251	256	253	262	249	266	225	252
伸び (%)	588	569	527	510	502	601	583	563
ピコ耐摩耗性 (%)	114	110	107	104	100	110	90	85
損失係数 :tan δ	0.319	0.310	0.305	0.299	0.285	0.323	0.260	0.271
T 90 (分)	48	40	37	25	22	65	46	41

【0026】表2および図1の結果から、本発明の要件を満たす実施例のゴム組成物はいずれも優れた耐摩耗性とグリップ性能を示した。これに対し、比較例1はカーボンブラックのカルボキシル基量が10 μeq/g未満であるために、ゴム組成物のピコ耐摩耗性およびグリップ性能を示す損失係数が低下している。比較例2では適用カーボンブラックのカルボキシル基量が200 μeq/gを越えているのでピコ耐摩耗性ならびに損失係数は高位にあるが補強性を示す300モジュラスが著しく低下し、加硫時間も長くなることが認められる。比較例3は窒素吸着比表面積(N₂SA)が低いため、カルボキシル基量は本発明の要件を満たしているものの、ピコ耐摩耗性、グリップ

性能とも低位にあり、また、比較例4はDBP吸油量が低いためにピコ耐摩耗性の低下が著しいことが判る。

【0027】

【発明の効果】以上のとおり、本発明によれば優れた耐摩耗性ならびにグリップ性能を同時に兼備する高性能のゴム組成物を提供することができる。更に、補強性や加硫速度などのゴム特性もバランス良く付与することができるから、高速走行ならびに安定走行が要求されるタイヤトレッド用のゴム組成物として極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例によるピコ耐摩耗性と損失係数の関係を示した分散図である。

【図1】

